

チトクロムC3の電気伝導

著者	佐々木 直幸
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	17
ページ	75-83
発行年	1988-03-20
URL	http://doi.org/10.14983/00000330



チトクロム c_3 の電気伝導

Electric Conduction of Cytochrome c_3

歯学部 佐々木 直 幸

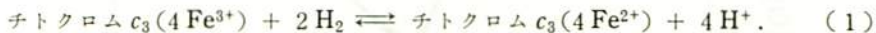
Naoyuki SASAKI : Physics Laboratory, The Nippon Dental University,
Fujimi, Chiyoda-ku, Tokyo 102, JAPAN

(1987年12月3日 受理)

1. 序 論

生物が食物からATPを生産するエネルギー代謝過程に、多くの電子移動反応が関与していることはよく知られている。ここで述べるチトクロム類は、好気性生物の場合、酸素による基質の酸化過程、嫌気性生物では硝酸塩や硫酸塩による酸化過程に関与しているのみならず、クロロフィルによる光合成系にも存在し、生体中で重要な機能を果している。ここで紹介するチトクロム c_3 は、バクテリア中にのみ存在する特殊なタンパク質であり、生物の進化、生体中での機能の上からも大変興味深い。

チトクロム c_3 は硫酸還元菌 (*Desulfovibrio vulgaris*) 中で電子伝達を媒介するヘムタンパク質であり、酵素ヒドロゲナーゼの触媒下で次の酸化還元反応を行う。



上式で 4Fe と示されているように、チトクロム c_3 は単一のポリペプチド鎖に4個の鉄ポルフィリン (ヘム) が共有結合した極めて特異なタンパク質である。

タンパク質の電気伝導度は、生体内電子移動の機構を解明するため非常に有用な知見である。最近、木村・井口¹⁾は分子量のほぼ等しい、しかも機能の異なるタンパク質の伝導度を測定した。その結果を表1に示す。単純タンパク質であるリゾチーム、リボヌクレアーゼ、トリプシンはすべて絶縁体である。他方、ヘムタンパク質であるミオグロビンやチトクロム c は半導体的性質を示す。電子伝達体チトクロム c の酸化型と還元型では2桁の伝導度の差がある。一方、チトクロム c_3 では水素圧2気圧下の還元型において $8\Omega\cdot\text{cm}$

表 1 タンパク質の電気抵抗¹⁾

物 質	活 性 化 エネルギー ΔE (eV)	電 気 抵 抗 (303K) $\rho(\Omega \cdot \text{cm})$
リゾチーム		$>10^{14}$
リボスクレアーゼ		$>5 \cdot 10^{14}$
トリプシン		$>10^{14}$
ミオグロビン	0.15	$3.6 \cdot 10^{10}$
チトクロム c (酸化型)	0.6	$3.1 \cdot 10^{11}$
(還元型)	0.6	$3.1 \cdot 10^9$
チトクロム c_3 (酸化型)	1.6	$2.3 \cdot 10^{12}$
(還元型)	2.1	$8 \cdot 10^9$ a)

a) 2気圧, 286Kでの値

というゲルマニウム以下の比抵抗を示している。また酸化型とは10桁以上と驚くべき差を示している。図1に木村・井口¹⁾による酸化型と還元型チトクロム c_3 の比抵抗の温度依存性を示す。酸化型は典型的なヘムタンパク質としての半導体的挙動を示すが還元型は温

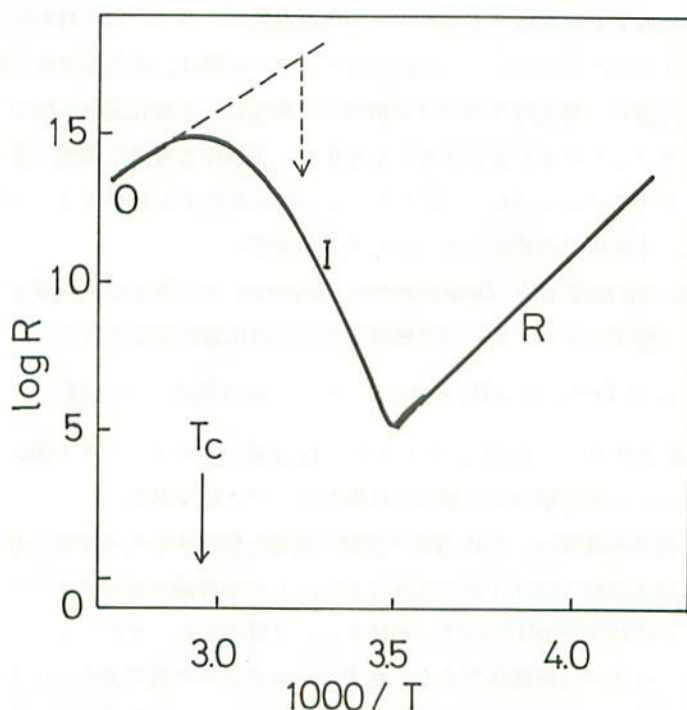


図 1 酸化型および還元型チトクロム c_3 の抵抗の温度依存性。実線は還元型チトクロム c_3 , 破線は酸化型チトクロム c_3 : 水素圧 2 気圧, $T_c=73^\circ\text{C}$, 矢印は酸化型→還元型移行反応での伝導度変化。

度減少と共に極大点 (T_c) を経由して比抵抗がいったん減少し、 10°C 付近で極小となったのち、再び増大する奇妙な挙動を示す。図から分かるように室温付近のわずか 50°C 程度の温度範囲で10桁近い抵抗値変化をしている。また、図1のI領域では図2のような比抵抗の水素圧依存性があることが木村・井口¹⁾により測定されている。われわれは、ここでこのようなチトクロム c_3 の奇妙な伝導度の振舞いを説明するモデルを提出する。

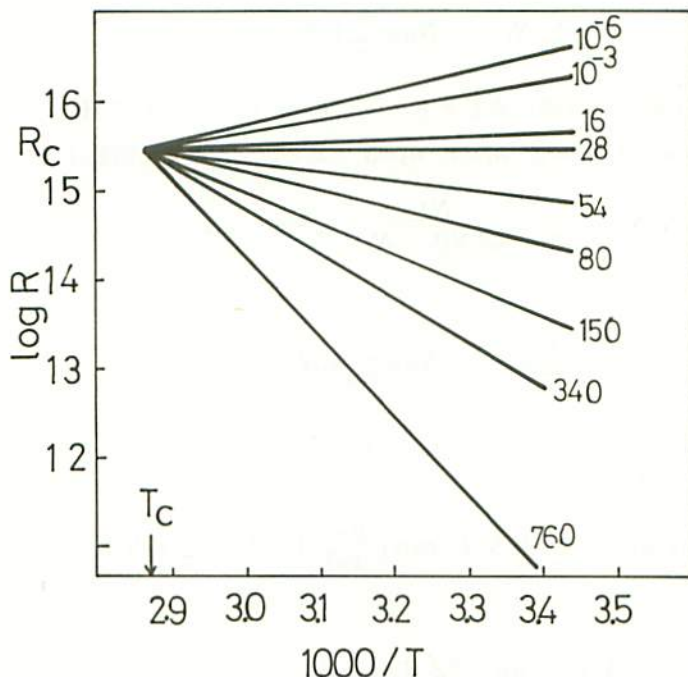


図2 雰囲気水素圧をパラメーターとしたチトクロム c_3 膜の抵抗の温度依存性。図1のI領域。水素圧の単位は Torr, $T_c = 76^\circ\text{C}$ 。

2. モデル

チトクロム c_3 は1分子中に4個のヘムを含むことから、分子の状態として次の6つの状態を考える。

$$f_0 : (4 \text{ Fe}^{3+})$$

$$f_1 : (3 \text{ Fe}^{3+} \text{ Fe}^{2+}) + \text{H}^+$$

$$f_2 : (2 \text{ Fe}^{3+} \text{ 2 Fe}^{2+}) + 2 \text{ H}^+$$

$$f_3 : (\text{Fe}^{3+} \text{ 3 Fe}^{2+}) + 3 \text{ H}^+$$

$$f_4 : (4 \text{ Fe}^{2+}) + 4 \text{ H}^+$$

$$f_5 : (4 \text{ Fe}^{2+} \pi^1) + 5 \text{ H}^+$$

ここで、 π はチトクロム c_3 の外側近くにあるバッファ分子軌道に入る π 電子で、非常に遷移しやすいとする。また、このバッファ軌道の電子は完全還元型チトクロム c_3 分子についてのみ存在すると考える。これらの状態の分布関数 ρ_i ($i=0\sim 5$) は、温度 T と水素圧 P_H との関数である。各状態での分配関数を Z_i 、各状態をとる分子の数を N_i ($i=0\sim 5$) とする。チトクロム C_3 分子の全数を N 、水素イオンの全数を N_H とすると、

$$N = \sum_{i=0}^5 N_i, \quad N_H = \sum_{i=0}^5 n_i N_i. \quad (2)$$

ここで、 n_i は i 番目の状態にあるチトクロム c_3 分子に含まれる H^+ イオンの数で、 $n_0=0, n_1=1, n_2=2, n_3=3, n_4=4, n_5=5$ である。全系の分配関数は

$$Z(T, N, N_H) = \sum_{\{N_i\}} \frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_5!} z_0^{N_0} z_1^{N_1} \dots z_5^{N_5}. \quad (3)$$

和は

$$N = \sum_{i=0}^5 N_i, \quad N_H = \sum_{i=0}^5 n_i N_i, \quad (4)$$

の条件の下で行う。

和を実行しやすくするために

$$A(T, N, \mu_H) = \sum_{L=0}^{\infty} (T, N, L) \exp\left(\frac{\mu_H L}{k_B T}\right), \quad \left(L = \sum_i n_i N_i\right) \quad (5)$$

を導入すると

$$A(T, N, \mu_H) = [Z(T, \mu_H)]^N, \quad (6)$$

$$Z(T, \mu_H) = \sum_{i=0}^5 z_i \exp\left(\frac{n_i \mu_H}{k_B T}\right). \quad (7)$$

$A(T, N, \mu_H)$ の L についての和を最大値によって近似して (L が N_H 付近で $A(T, N, L) \exp(\mu_H L/k_B T)$ は鋭い最大になるので)

$$A(T, N, \mu_H) \sim Z(T, N, \mu_H) \exp\left(-\frac{\mu_H N_H}{k_B T}\right) \Delta N_H. \quad (8)$$

プロトンケミカルポテンシャル μ_H は $Z(T, N, L) \exp(\mu_H L/k_B T)$ が $L=N_H$ で最大になるように決める。

$$Z(T, N, \mu_H) = Z(T, \mu_H)^N \exp\left(-\frac{\mu_H N_H}{k_B T}\right) \frac{1}{\Delta N_H}. \quad (9)$$

1 分子あたりの平均のプロトン数 n_H は

$$n_H = N_H/N = \sum n_i z_i \exp\left(\frac{\mu_H n_i}{k_B T}\right) / Z(T, \mu_H), \quad (10)$$

により与えられる。

プロトンは気体中の H_2 分子と $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ の平衡状態にあるので H_2 ガスのケミカルポテンシャルを μ_G とするとき $\mu_G = 2\mu_H$ である。 H_2 ガスのケミカルポテンシャルは

$$\mu_G = (\partial F_G / \partial N_G), \quad F_G = -k_B T \ln(Q_G), \quad (11)$$

$$Q_G = \frac{1}{N_G! h^{3N_G}} \left\{ \int_0^L dx \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \exp(-p_x^2 / (2k_B T M)) \right\}^{3N_G} q_G^{N_G}, \quad (12)$$

$$= \frac{L^{3N_G}}{N_G! h^{3N_G}} (2k_B T M \pi)^{3N_G/2} q_G^{N_G}. \quad (13)$$

q_G は H_2 分子の並進運動以外の自由度による分配関数である。 H_2 ガスが理想気体とすると $P_{H_2} V = N_G k_B T$, したがって

$$F_G = N_G k_B T \ln \left[\frac{P_{H_2} h^3}{k_B T (2\pi M k_B T)^{3/2} q_G} \right] \quad (14)$$

ここに M は H_2 分子の質量である。 q_G は 2 方向の自由回転と 1 つの伸縮振動の分配関数であるので

$$q_G = \frac{2Ik_B T}{h^2} \{ \exp(h\omega/2k_B T) - \exp(-h\omega/2k_B T) \}^{-1}, \quad (15)$$

と書ける。ここに I は水素分子の慣性モーメント, ω は伸縮振動の振動数である。以上により

$$\mu_G = k_B T \ln \left[\frac{P_{H_2} h^3}{k_B T (2\pi M k_B T)^{3/2} q_G} \right]. \quad (16)$$

また, $\mu_G = 2\mu_H$ よりプロトンのケミカルポテンシャル μ_H , したがって, 体系の分配関数 $Z(T, N, N_H)$ が求まる。したがって, 系の自由エネルギー F は

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z(T, N, N_H) \\ &= -k_B T N \ln Z(T, \mu_H) + \mu_H N n_H, \quad (\Delta N_H \ll N_H, N) \end{aligned} \quad (17)$$

と求まり, i 番目の状態にあるチトクロム c_3 分子の割合 ρ_i は

$$\rho_i = \frac{z_i}{Z(T, \mu_H)} \exp(n_i \mu_H / k_B T), \quad (18)$$

と求まる。 z_i は各状態での分配関数である。

次に, i 番目のチトクロム c_3 分子の分配関数 z_i の計算に移る。分子の状態は電子状態とプロトンの状態および分子振動の状態によって表される。

電子状態 i 番目の電子状態を $|is\rangle$ で表しそのエネルギーを ε_i とすると

$$H_e = \sum_m \sum_{is} \varepsilon_i X_m^{is} = \sum_{m=1}^N \sum_{i=0}^5 \sum_{s=1}^{g_i} \varepsilon_i X_m^{is}, \quad (19)$$

$$X_m^{is} = |mis\rangle \langle mis|.$$

m は分子の番号を表す指数 ($m=1\sim N$), s は i 番目の状態の縮重を表す。 g_i はその縮重である。チトクロム c_3 分子には, 4つのヘムがあるので, $i=1$ ではどのヘムが還元されるかによって4つの状態がある。 $g_0=1, g_1=4, g_2=6, g_3=4, g_4=1, g_5=1$ である。 i 番目の状態のエネルギー ε_i は f_0 状態のエネルギーを規準にとって $\varepsilon_0=0$ とする。 Fe^{2+} 状態のエネルギーを ε_d とすると

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \varepsilon_d, \quad \varepsilon_2 - \varepsilon_0 = 2\varepsilon_d, \quad \varepsilon_3 - \varepsilon_0 = 3\varepsilon_d,$$

$$\varepsilon_4 - \varepsilon_0 = 4\varepsilon_d, \quad \varepsilon_5 - \varepsilon_0 = 4\varepsilon_d + \varepsilon_\pi,$$

$$\varepsilon_d = E(\text{Fe}^{2+}) - E(\text{Fe}^{3+}),$$

となる。 ε_π はバッファ軌道の軌道エネルギーである。ヘム-ヘム間相互作用は直接には考えないで, 分子振動とのカップリングがヘムの酸化状態に依存することによってヘム-ヘム間相互作用を取り入れる。

プロトンの状態 チトクロム c_3 にプロトンが結合するためのエネルギーを χ_i とする。プロトン1個あたりの結合エネルギーを χ_H とし, また, プロトン-プロトン相互作用を考慮して(2個目のプロトンの結合エネルギーは1個目のものより反発が働いて小さくなる)

$$\chi_i = n_i \chi_H - \lambda n_i^2,$$

とする。プロトンの運動は振動数 ω の調和振動であるとして表すと, プロトンの分配関数 z_{iH} は

$$z_{iH} = \exp(\chi_i/k_B T) \{ \exp(h\omega/2k_B T) - \exp(-h\omega/2k_B T) \}^{-3n_i}. \quad (20)$$

分子振動 分子振動モードとして全対称性のものを1つだけ考える。

$$H_v = \sum_m h_{mv} \\ h_{mv} = \frac{P_m^2}{2M_0} + \frac{1}{2} M_0 \Omega^2 Q_m^2. \quad (21)$$

ここで, Q_m は m 番目のチトクロム c_3 分子の分子変位, Ω はその振動数である。

弾性歪

$$H_s = NC_1 U_1^2 / 2, \quad C_1 = 3BV. \quad (22)$$

B は弾性率, V はチトクロム c_3 分子あたりの体積, U_1 は A_{1g} 対称性の格子歪。

電子-分子振動相互作用

$$H_{ev} = \sum_m h_{ev,m}, \quad h_{ev,m} = \sum_{is} \eta_i X_m^{is} Q_m. \quad (23)$$

電子-弾性歪相互作用

$$H_{es} = \sum_m \sum_{is} \xi_i X_m^{is} U_1. \quad (24)$$

全系のハミルトニアン $H = H_e + H_v + H_s + H_{ev} + H_{es}$ の固有値を求めるために, ユニタリ-変換によって電子と分子振動との相互作用を消去し, エネルギー固有値を求める。各状態の分配関数 z_i は

$$z_i = z_{ies} z_{iH} z_{iv}, \quad (25)$$

$$z_{ies} = \sum g_i \exp \{ -(\zeta_i + u^2/2)/k_B T \}, \quad (26)$$

$$z_{iv} = \{ \exp(h\Omega/2k_B T) - \exp(-h\Omega/2k_B T) \}^{-1}, \quad (27)$$

と与えられる。ここで, z_{iH} は(20)式で求められている。 ζ_i は

$$\zeta_i = \varepsilon_i - \frac{\eta_i^2}{2M_0\Omega^2} + \frac{\xi_i}{\sqrt{C_1}} u, \quad (28)$$

$u = \sqrt{C_1} U_1$ である。弾性歪 u は自由エネルギー F を最小にするように決める。

$$u = -\frac{1}{\sqrt{C_1}} \sum_{i=0}^5 \xi_i z_i \exp(n_i \mu_H / k_B T) / Z(T, \mu_H). \quad (29)$$

3. 計算結果と考察

温度 T および水素圧 P_H の関数として, チトクロム c_3 の各状態の割合 $\rho_i (i=0 \sim 5)$ を計算するためには, モデルに現れる種々のパラメーターの値を与える必要がある。 $\varepsilon_i = E(\text{Fe}^{2+}) - E(\text{Fe}^{3+})$ は $-0.2 \text{ eV} = -1600 \text{ cm}^{-1}$, π 電子のエネルギー ε_π は -800 cm^{-1} と見積られている。電子と分子変位とのカップリングはヘムが酸化状態にある時のみ起こるとして, $\eta_i^2/(2M_0\Omega^2) = m_i \eta^2/(2M_0\Omega^2)$ とおき, $m_0=4$, $m_1=3$, $m_2=2$, $m_3=1$, $m_4=m_5=0$, $\eta^2/(2M_0\Omega^2) = 1000 \text{ cm}^{-1}$ とする。電子と弾性歪との相互作用 $\xi_i u / \sqrt{C_1}$ は $\xi_0=4\xi_o$, $\xi_1=3\xi_o+\xi_R$, $\xi_2=2\xi_o+2\xi_R$, $\xi_3=\xi_o+3\xi_R$, $\xi_4=4\xi_R$, $\xi_5=4\xi_R+\xi_\pi$ とする。

$\xi_0/\sqrt{C_1}=2\sim 8\text{cm}^{-1/2}$, $\xi_R/\sqrt{C_1}=(1/2 \text{ or } -1/2)*\xi_0/\sqrt{C_1}$, $\xi_z/\sqrt{C_1}=0$ とする。プロトンの結合エネルギーは $(\chi_H, \lambda)=(-100\text{cm}^{-1}, 20\text{cm}^{-1})$ 又は $(-200\text{cm}^{-1}, 40\text{cm}^{-1})$ の場合を考える。その他のパラメーターは $h\omega=(500 \text{ or } 100)\text{cm}^{-1}$, $M_H=1.67*10^{-24}\text{gram}$, $h\omega_0=4000\text{cm}^{-1}$, $h^2/I=118\text{cm}^{-1}$ とする。これらのパラメーターの値を用いて、自由エネルギーを最小にする u の値を求め、 ρ_i を温度 T および水素圧 P_H の関数として求める。

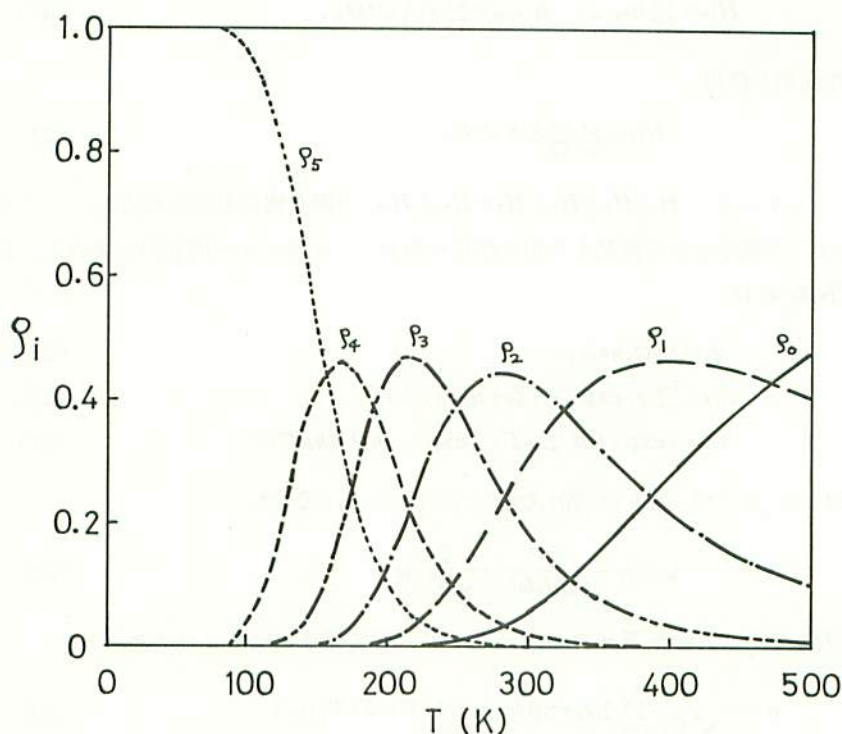


図3 チトクロム c_3 分子内の5つの状態の占有率 ρ_i の温度依存性。

図3にチトクロム c_3 分子内の5つの状態の占有率 ρ_i と格子歪 u の温度変化を示す。高温ではほとんどのチトクロム c_3 が完全酸化型 f_0 である。温度を下げて行くと、 f_0 状態の割合が減り、変わって1つのヘムだけが還元された f_1 状態の割合が大きくなり、さらに温度を下げると、この f_1 状態も減ってきて、こんどは、2つのヘムが還元された f_2 状態が大きき占有率をしめる。このように、温度を下げるにつれて各状態が栄枯盛衰のごとく現れ消えて、十分低温では全てのチトクロム c_3 が完全還元型となる。チトクロム c_3 がこのような酸化還元反応をしているとき、その電気伝導度がどのような温度依存性を示すかということは、非常に興味深いことであるが、それについては続報で述べることにする。

実験で観測されているような結果が出るかどうか、また、統報では ρ_i の水素圧依存性についても述べるつもりである。これは今回のモデル内でも求めることができるのであるが、時間の関係でできなかった。

参 考 文 献

- 1) 木村啓作, 井口洋夫: 固体物理 9 (1984) 474.